

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

YOSHI KAWA et al.  
March 30, 2004  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
0171-1079001  
lot 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年 3月31日  
Date of Application:

出願番号      特願 2003-093712  
Application Number:

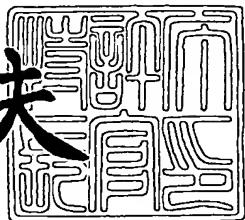
[ST. 10/C] :      [JP 2003-093712]

出願人      信越化学工業株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 15111  
【提出日】 平成15年 3月31日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 G03F 1/08  
【発明者】  
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 吉川 博樹  
【発明者】  
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 稲月 判臣  
【発明者】  
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内  
【氏名】 岡崎 智  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002060  
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100079304  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小島 隆司  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100114513  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 重松 沙織

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相シフトマスクブランク、位相シフトマスク及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に2層以上で構成された位相シフト膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、上記位相シフト膜は、表層がジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成であり、基板側がモリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成であり、少なくとも一の層とこれと組成の異なる隣接した他の層との間に、上記一の層組成から他の層組成に組成がなだらかに傾斜した層を有することを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項 2】 ジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成の表層と、モリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成の基板側層との間に、表層組成から基板側組成に組成がなだらかに傾斜した中間層が介在された請求項 1 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 3】 ジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成の表層が、ジルコニウムシリサイドと酸素及び／又は窒素の化合物を主成分とした膜からなり、モリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成の基板側層が、モリブデンシリサイドと酸素及び／又は窒素の化合物を主成分とした膜からなる請求項 1 又は 2 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 4】 前記位相シフト膜上に、クロム系遮光膜もしくはクロム系反射防止膜又はこれらクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜を各々 1 層以上積層した複数層膜を形成したことを特徴とする請求項 1, 2 又は 3 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 5】 モリブデンシリサイドターゲットと、ジルコニウムシリサイドターゲットと、必要によりシリコンターゲットとを 1 つのチャンバー内に備えたスパッタリング成膜装置を用い、少なくとも酸素及び／又は窒素を含むスパッタガスを用いてスパッタリング成膜を行い、前記複数のターゲットに印加する電力の組み合わせを変えることにより組成の傾斜した位相シフト膜を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の位相シフトマスクブランクの製

造方法。

**【請求項 6】** 請求項1～4のいずれか1項記載の位相シフトマスクプランクの位相シフト膜がパターン形成されてなることを特徴とする位相シフトマスク。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体集積回路等の製造などに用いられる位相シフトマスクプランク及び位相シフトマスク並びに位相シフトマスクプランクの製造方法に関し、特に、位相シフト膜によって露光波長の光を減衰させるハーフトーン型の位相シフトマスク及びそれに用いられる位相シフトマスクプランク並びにその製造方法に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】**

IC、LSI及びVLSI等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトマスクは、基本的には透光性基板上にクロムを主成分とした遮光膜を有するフォトマスクプランクの該遮光膜に、フォトリソグラフィ法を応用して紫外線や電子線等を使用することにより、所定のパターンを形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化等の市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

**【0003】**

このような問題に対して有効なパターン転写法の一つとして位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

この位相シフトマスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）は、例えば、図9

(A) , (B) に示したように、マスク上のパターン部分を形成している位相シフター部 b と、位相シフターの存在しない基板が露出している部分 a からなり、両者を透過してくる光の位相差を約  $180^\circ$  とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得るための焦点深度を増大させることができとなり、クロム膜等からなる一般的な遮光パターンを持つ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスのマージンを向上させることができるものである。

#### 【0004】

上記位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型位相シフトマスクとハーフトーン型位相シフトマスクとに実用的には大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部と同等であり、露光波長に対して透明なマスクである。ハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%～数十%程度のものである。

#### 【0005】

図1にハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図2にハーフトーン型位相シフトマスクの基本的な構造をそれぞれ示す。図1のハーフトーン型位相シフトマスクブランクは透明基板1のほぼ全面にハーフトーン位相シフト膜2を形成したものである。また、図2のハーフトーン型位相シフトマスクは、上記位相シフト膜2をパターン化したもので、基板1上のパターン部分を形成する位相シフター部2a、位相シフターの存在しない基板露出部1aからなる。ここで、位相シフター部2aを透過した光は基板露出部1aを通過した光に対し、位相シフトされ、位相シフター部2aの透過率は被転写基板上のレジストに対しては感光しない光強度に設定される。従って、露光光を実質的に遮断する遮光機能を有する。

上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。この単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとしては、特開平7-140635号公報（特許文献1）記載のMoSiO、MoSiON等のMoSi系の材料からなる位相シフターを有する

ものなどが提案されている。

#### 【0006】

このような位相シフトマスクに使用される位相シフトマスクブランクにおいて重要なことは、使用する露光波長における透過率、反射率、屈折率などの光学特性を満足しつつ、かつマスクパターン形成時のエッチ断面形状及び低欠陥を実現しなくてはならないことである。

#### 【0007】

しかしながら、上記の単層型のハーフトーン型位相シフト膜は、光学特性を所望の値に設定すると膜組成が一義的に決まってしまうため、他の要求特性を満足した位相シフト膜を得ることが困難であった。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平7-140635号公報

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、上記の光学特性を満足しつつ、マスクパターン形成時のエッチ断面形状の優れた位相シフトマスクブランク及びそれを用いた位相シフトマスク並びに位相シフトマスクブランクの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、透明基板上に2層以上で構成された位相シフト膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、上記位相シフト膜を、表層がジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成、基板側がモリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成とし、その組成がなだらかに傾斜してなる膜を少なくとも1層以上形成することで、光学特性を満足しつつ、マスクパターン形成時のエッチ断面形状の優れた位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクが得られることを見出した。

#### 【0011】

即ち、本発明者らは、薬品耐性に優れ、かつエッチ断面の段差が十分に少ない構造として、ジルコニウムシリサイド化合物膜とモリブデンシリサイド化合物膜を組み合わせることが有効であることを知見した。しかしながら、エッチ断面の段差を解消するために要求されるジルコニウムシリサイド化合物膜とモリブデンシリサイド化合物膜の組成範囲が限定的（ジルコニウム濃度 [Zr] とモリブデン濃度 [Mo] の比 [Zr] / [Mo] は、0.7 ~ 1.3 の範囲）となるため、エッチパターンの断面形状（断面の傾斜角度）を積極的に改善するには、自由度が少ないといった問題を解決することが更に望まれた。

### 【0012】

これを解決するために、ジルコニウムシリサイド化合物膜とモリブデンシリサイド化合物膜の組成を連続的に変化させることによって、エッチ断面の段差が発生せず、かつ薬品耐性に優れ、しかも、エッチ断面形状、特に傾斜角度が最適な位相シフト膜が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

### 【0013】

従って、本発明は、下記の位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びに位相シフトマスクブランクの製造方法を提供する。

#### 請求項 1：

透明基板上に2層以上で構成された位相シフト膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、上記位相シフト膜は、表層がジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成であり、基板側がモリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成であり、少なくとも一の層とこれと組成の異なる隣接した他の層との間に、上記一の層組成から他の層組成に組成がなだらかに傾斜した層を有することを特徴とする位相シフトマスクブランク。

#### 請求項 2：

ジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成の表層と、モリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成の基板側層との間に、表層組成から基板側組成に組成がなだらかに傾斜した中間層が介在された請求項1記載の位相シフトマスクブランク。

#### 請求項 3：

ジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成の表層が、ジルコニウムシリサイドと酸素及び／又は窒素の化合物を主成分とした膜からなり、モリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成の基板側層が、モリブデンシリサイドと酸素及び／又は窒素の化合物を主成分とした膜からなる請求項 1 又は 2 記載の位相シフトマスクブランク。

請求項 4：

前記位相シフト膜上に、クロム系遮光膜もしくはクロム系反射防止膜又はこれらクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜を各々 1 層以上積層した複数層膜を形成したことを特徴とする請求項 1, 2 又は 3 記載の位相シフトマスクブランク。

請求項 5：

モリブデンシリサイドターゲットと、ジルコニウムシリサイドターゲットと、必要によりシリコンターゲットとを 1 つのチャンバー内に備えたスパッタリング成膜装置を用い、少なくとも酸素及び／又は窒素を含むスパッタガスを用いてスパッタリング成膜を行い、前記複数のターゲットに印加する電力の組み合わせを変えることにより組成の傾斜した位相シフト膜を形成することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 6：

請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜がパターン形成されてなることを特徴とする位相シフトマスク。

【0014】

この場合、本発明によれば、透明基板上に 2 層以上で構成された位相シフト膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、上記位相シフト膜を、表層がジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成、基板側がモリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成とし、その組成がなだらかに傾斜してなる膜を少なくとも 1 層以上形成することで、光学特性を満足しつつ、マスクパターン形成時のエッチ断面形状の優れた位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクが得られるものである。

更に、この位相シフト膜上にクロム系遮光膜もしくはクロム系反射防止膜、又はこれらを各々 1 層以上積層した複数層膜を形成することにより、これらが相俟

って、より精密なパターンニングが可能となり、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することができる。

#### 【0015】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の位相シフトマスクブランクは、図1に示したように、石英、CaF<sub>2</sub>等の露光光が透過する透明基板1上に、表層がジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成、基板側がモリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成とし、その組成がなだらかに傾斜してなる位相シフト膜2を成膜してなるものである。また、本発明の位相シフトマスクは、上記位相シフトマスクブランクの位相シフト膜をパターン形成してなり、図2に示したように、パターン化された位相シフター部間が第1光透過部（基板露出部）1a、パターン化された位相シフト膜（位相シフター部）2が第2光透過部2aとなるものである。

#### 【0016】

上記ジルコニウムシリサイド化合物を主成分とする層は、薬品耐性向上のために表層に配置するものであり、また、上記モリブデンシリサイド化合物を主成分とする層は、上記光学特性を満足させるために上記ジルコニウムシリサイド化合物層の基板側に設けるものである。

#### 【0017】

ここで、ジルコニウムシリサイド化合物膜のジルコニウム濃度を低くしていくと、ドライエッチング時に表層部のサイドエッチ量が多くなり、逆に、ジルコニウム濃度を高くしていくと表層部のサイドエッチ量が少なくなる。

例えば、エッチ断面の傾斜が表層に向かって広がっている場合、表層部のジルコニウム濃度を上げることによって、断面形状を垂直に補正することが可能となる。

また、表層から基板側に向かって組成がなだらかに傾斜しているので、エッチ断面に段差が生じることもない。

#### 【0018】

なお、最もジルコニウム濃度が高くなる表層部のジルコニウム濃度[Zr]は、モリブデン濃度が最も高くなる基板側のモリブデン濃度[Mo]の0.1~2

(モル比  $[Zr] / [Mo]$  ) であることが望ましい。更に望ましくは、  $[Zr] / [Mo] = 0.2 \sim 1.5$  となるように設定するとよい。

### 【0019】

ここで、ジルコニウムシリサイド化合物としては、酸化物、窒化物又は酸窒化物であることが望ましく、同様に、モリブデンシリサイド化合物としては、酸化物、窒化物又は酸窒化物であることが望ましく、本発明の位相シフトマスクブランクは、透明基板上に、酸素源ガス及び／又は窒素源ガスを含むスパッタガスを用いた反応性スパッタ法により成膜され、露光光における透過率が数%～数十% (特に3～40%であることが好ましい) を有し、位相シフター部を透過した光の位相が透明基板のみを透過した光に対し180度±5度の位相差を有する金属シリサイドの酸化物、窒化物又は酸窒化物から形成された位相シフト膜 (位相シフト多層膜) であることが好ましい。

### 【0020】

このような位相シフト膜の製造方法について更に詳述すると、まず、1つのスパッタチャンバー内にモリブデンシリサイドターゲットと、ジルコニウムシリサイドターゲットと、必要によりシリコンターゲットとを必要数取り付ける。ここで、複数のターゲットを同時に放電してスパッタリングを行い、夫々のターゲットから飛散する膜成分を合成しながら成膜することで所望の膜組成が得られる (一般にコーススパッタ (co sputter) という)。基板は、夫々のターゲットからの膜成分が均一に混合されるように回転させておくことが望ましい。このとき、各ターゲットに印加する放電パワーを調整することで所望の傾斜組成層が得られる。

### 【0021】

本発明において、スパッタリング法は、直流電源を用いたものでも高周波電源を用いたものでもよく、また、マグнетロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。

スパッタリングガスの組成は、アルゴン、キセノン等の不活性ガスと窒素ガスや酸素ガス、各種酸化窒素ガス、酸化炭素ガス等を、成膜される位相シフト膜が所望の組成を持つように、適宜に添加することで成膜される。

## 【0022】

この場合、成膜される位相シフト膜の透過率を上げたい時には、膜中に酸素及び窒素が多く取込まれるようにスパッタリングガスに添加する酸素や窒素を含むガスの量を増やす方法、スパッタリングターゲットに予め酸素や窒素を多く添加したターゲットを用いる方法などにより調製することができる。

具体的には、基板側のモリブデンシリサイド酸化窒化物 (MoSiON) を成膜する場合には、ターゲットとしてモリブデンシリサイドを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと窒素ガスと酸素ガスを含むスパッタガスで反応性スパッタリングすることが好ましい。

## 【0023】

また、表層のジルコニウム酸化窒化物 (ZrSiON) を成膜する場合には、ターゲットとしてジルコニウムシリサイドを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと窒素ガスと酸素ガスを含むスパッタガスで反応性スパッタリングすることが好ましい。

## 【0024】

ここで、本発明において、MoSiO膜組成は、Mo = 0.2 ~ 25 原子%、Si = 10 ~ 33 原子%、O = 33 ~ 60 原子%であることが好ましく、MoSiN膜組成は、Mo = 0.2 ~ 25 原子%、Si = 10 ~ 42 原子%、N = 37 ~ 57 原子%であることが好ましく、MoSiON膜組成は、Mo = 0.2 ~ 25 原子%、Si = 10 ~ 42 原子%、O = 1 ~ 60 原子%、N = 5 ~ 57 原子%であることが好ましい。

また、ZrSiO膜組成は、Zr = 0.02 ~ 25 原子%、Si = 10 ~ 33 原子%、O = 42 ~ 67 原子%であることが好ましく、ZrSiN膜組成は、Zr = 0.02 ~ 25 原子%、Si = 10 ~ 33 原子%、N = 42 ~ 67 原子%であることが好ましく、ZrSiON膜組成は、Zr = 0.02 ~ 25 原子%、Si = 10 ~ 57 原子%、O = 1 ~ 60 原子%、N = 5 ~ 57 原子%であることが好ましい。

## 【0025】

更に、これら基板側のMoSi化合物膜と表層のZrSi化合物膜との間に中

間層として組成がなだらかに傾斜した層が介在された場合、この中間層組成は、基板側のMoSi化合物膜組成と表層のZrSi化合物膜組成との中間の組成を有するものであるが、ここで組成がなだらかに傾斜したとは、組成が連続的に変化しても段階的に変化してもよく、後者の場合、基板側組成から表層組成に5段階以上、特に10～50段階に組成が変化した（例えば、Mo量が5段階以上、特に10～50段階に亘って順次低下する及び／又はZr量が5段階以上、特に10～50段階に亘って順次増加するように変化する）ことを意味する。

#### 【0026】

ここで、このような傾斜した層は、ターゲットに対する放電電力を調整することにより得ることができるが、ターゲットに対する放電電力を連続的に変化させることで、実質的に組成が連続的に変化する傾斜膜が得られ、放電電力を段階的に乃至間欠的に変化させることで、組成が段階的に変化する傾斜膜が得られる。

#### 【0027】

なお、本発明において、基板側の層の厚さは20～1000Å、特に40～600Åであることが好ましく、表層の厚さは20～1000Å、特に40～600Åであることが好ましく、また傾斜膜の厚さは200～1000Å～、特に300～1000Åであって、表層の厚さの1/2～1/1、特に1/1.5～1/1であることが、位相シフト膜のエッチ断面形状を適切に制御可能とする点で好ましい。

#### 【0028】

本発明においては、図3に示したように、位相シフト膜2上にクロム系遮光膜3を設けるか、又は図4に示したように、クロム系遮光膜3からの反射を低減させるクロム系反射防止膜4をクロム系遮光膜3上に形成することもできる。更に、図5に示したように、基板1側から位相シフト膜2、第1のクロム系反射防止膜4、クロム系遮光膜3、第2のクロム系反射防止膜4'の順に形成することもできる。

この場合、クロム系遮光膜又はクロム系反射防止膜としてはクロム酸化炭化物(CrOC)又はクロム酸化窒化炭化物(CrONC)もしくはこれらを積層したもの用いることが好ましい。

### 【0029】

このようなクロム系遮光膜又はクロム系反射防止膜は、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか又はこれらを組み合わせたものを添加したターゲットを用い、アルゴン、クリプトン等の不活性ガスに炭素源として二酸化炭素ガス等を添加したスパッタガスを用いた反応性スパッタリングにより成膜することができる。

具体的には、CrONC膜を成膜する場合にはスパッタガスとしてはCH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO等の炭素を含むガスと、NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>等の窒素を含むガスと、CO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>等の酸素を含むガスをそれぞれ1種以上を導入するか、これらにAr, Ne, Kr等の不活性ガスを混合したガスを用いることもできる。特に、炭素源及び酸素源ガスとしてCO<sub>2</sub>ガスを用いることが基板面内均一性、製造時の制御性の点から好ましい。導入方法としては各種スパッタガスを別々にチャンバー内に導入してもよいし、いくつかのガスをまとめて又は全てのガスを混合して導入してもよい。

### 【0030】

なお、CrOC膜は、Crが20～95原子%、特に30～85原子%、Cが1～30原子%、特に5～20原子%、Oが1～60原子%、特に5～50原子%であることが好ましく、また、CrONC膜は、Crが20～95原子%、特に30～80原子%、Cが1～20原子%、特に2～15原子%、Oが1～60原子%、特に5～50原子%、Nが1～30原子%、特に3～20原子%であることが好ましい。

### 【0031】

本発明の位相シフトマスクは、上記のようにして得られる位相シフトマスクブランクの位相シフト膜がパターン形成されてなるものである。

具体的には、図2に示したような位相シフトマスクを製造する場合は、図6(A)に示したように、上記のようにして基板11上に位相シフト多層膜12を形成した後、レジスト膜13を形成し、図6(B)に示したように、レジスト膜13をリソグラフィ法によりパターンニングし、更に、図6(C)に示したように、位相シフト多層膜12をエッチングした後、図6(D)に示したように、レジ

スト膜13を剥離する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング（露光、現像）、エッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によつて行うことができる。

### 【0032】

なお、位相シフト多層膜上にクロム系遮光膜及び／又はクロム系反射防止膜（クロム系膜）を形成した場合には、露光に必要な領域の遮光膜及び／又は反射防止膜をエッチングにより除去し、位相シフト膜を表面に露出させた後、上記同様に位相シフト膜をパターンニングすることにより、図7に示すような基板外周縁側にクロム系遮光膜3が残った位相シフトマスクを得ることができる。また、クロム系膜の上にレジストを塗布し、パターンニングを行い、クロム系膜と位相シフト膜をエッチングでパターンニングし、更に露光に必要な領域のクロム系膜のみを選択エッチングにより除去し、位相シフトパターンを表面に露出させて、位相シフトマスクを得ることもできる。

### 【0033】

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

### 【0034】

#### 【実施例1】

位相シフト多層膜の成膜には、図8に示すような2つのターゲット22a, 22bを設けた直流スパッタリング装置を用いた。モリブデンシリサイド化合物膜用ターゲット22aとしてMoSi<sub>4</sub>を使用し、ジルコニウムシリサイド化合物膜用ターゲット22bとしてZrSi<sub>6</sub>ターゲットを使用した。

石英基板上に、まずMoSi<sub>4</sub>ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、スパッタ成膜を開始し、成膜が進むと同時にMoSi<sub>4</sub>ターゲットの放電電力を徐々に低下させた。一方、MoSi<sub>4</sub>ターゲットによる放電を開始すると同時にZrSi<sub>6</sub>ターゲットに徐々に放電電力を印加していった。上記膜の膜厚が700Åとなるときに、MoSi<sub>4</sub>ターゲットの放電電力を0Wとし、ZrSi<sub>6</sub>ターゲットの放電電力が500Wとなるように夫々のターゲットの電力調整を行つ

た。

このときのスパッタガスとして、 $A_r = 20 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $N_2 = 100 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 、 $O_2 = 5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ の混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は $0.2 \text{ Pa}$ になるように設定した。更に、基板回転数は $30 \text{ rpm}$ とした。

上記膜厚が $750 \text{ \AA}$ となったときに成膜を終了し、位相シフト膜を得た。そのシフト膜につき、以下の項目を評価した。

なお、基板側の膜組成と表層の膜組成の $M_o$ 濃度及び $Z_r$ 濃度のおおよその目安として、ターゲット中の $M_o$ 濃度 $[M_o]$ 及び $Z_r$ 濃度 $[Z_r]$ で比較することとした。本実験条件においては、 $[Z_r] / [M_o] = 0.714$ となる。

### 【0035】

#### 薬品耐性

アンモニア水：過酸化水素水：水が $1:1:10$ （容量比）の薬液（ $23^\circ\text{C}$ ）に1時間浸漬したときの透過率変化を測定した。薬品耐性に優れるものは、薬液浸漬前後の透過率変化が少なくなると考えられる。なお、測定波長は $193 \text{ nm}$ を使用した。その結果、薬液浸漬前後の透過率の変化率は $0.014$ であった。

#### エッチ断面の段差及び形状

上記条件で得られた位相シフト膜上に図6（A）に示したように、レジスト膜13を形成し、図6（B）に示したように、レジスト膜13をパターニングし、更に、図6（C）に示したように、位相シフト多層膜12をドライエッチングした後、図6（D）に示したように、レジスト膜13を剥離した。なお、ドライエッチングには $CF_4$ を主成分としたガスを使用した。

### 【0036】

得られたパターンの断面を観察し、位相シフト膜の表層膜2bと位相シフト膜の下層膜2cの界面で生じるエッチ断面の段差（図10中、14で示される段差）を測定したところ、明確な段差は観察されなかった。

また、図11に示す上記エッチ断面の角度 $\theta$ は $86^\circ$ であり、良好であった。

### 【0037】

## [実施例2]

位相シフト多層膜の成膜には、図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。モリブデンシリサイド化合物膜用ターゲットとしてMoSi<sub>4</sub>を使用し、ジルコニウムシリサイド化合物膜用ターゲットとしてZrSi<sub>4</sub>ターゲットを使用した。

石英基板上に、まずMoSi<sub>4</sub>ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、スパッタ成膜を開始し、成膜が進むと同時にMoSi<sub>4</sub>ターゲットの放電電力を徐々に低下させた。一方、MoSi<sub>4</sub>ターゲットによる放電を開始すると同時にZrSi<sub>4</sub>ターゲットに徐々に放電電力を印加していった。上記膜の膜厚が650ÅとなるときにMoSi<sub>4</sub>ターゲットの放電電力を0Wとし、ZrSi<sub>4</sub>ターゲットの放電電力が500Wとなるように夫々のターゲットの電力調整を行った。

このときのスパッタガスとして、Ar = 20 cm<sup>3</sup>/sec、N<sub>2</sub> = 100 cm<sup>3</sup>/sec、O<sub>2</sub> = 5 cm<sup>3</sup>/secの混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。更に、基板回転数は30 rpmとした。

上記膜厚が700Åとなったときに成膜を終了し、位相シフト膜を得た。

なお、基板側の膜組成と表層の膜組成のMo濃度及びZr濃度のおおよその目安として、ターゲット中のMo濃度 [Mo] 及びZr濃度 [Zr] で比較することとした。本実験条件においては、[Zr] / [Mo] = 1.00となる。

実施例1と同様に薬品耐性を評価した結果、薬液浸漬前後の透過率の変化率は0.009であり、またエッチ断面の段差については明確な段差は観察されず、エッチ断面の角度θは88degであり、良好であった。

## 【0038】

## [実施例3]

位相シフト多層膜の成膜には、図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。モリブデンシリサイド化合物膜用ターゲットとしてMoSi<sub>4</sub>を使用し、ジルコニウムシリサイド化合物膜用ターゲットとしてZrSi<sub>20</sub>ターゲットを使用した。

石英基板上に、まずMoSi<sub>4</sub>ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、スパッタ成膜を開始し、成膜が進むと同時にMoSi<sub>4</sub>ターゲットの放電電力を徐々に低下させた。一方、MoSi<sub>4</sub>ターゲットによる放電を開始すると同時にZrSi<sub>20</sub>ターゲットに徐々に放電電力を印加していった。上記膜の膜厚が800Åとなるときに、MoSi<sub>4</sub>ターゲットの放電電力を0Wとし、ZrSi<sub>20</sub>ターゲットの放電電力が500Wとなるように夫々のターゲットの電力調整を行った。

このときのスパッタガスとして、Ar = 20 cm<sup>3</sup>/sec、N<sub>2</sub> = 100 cm<sup>3</sup>/sec、O<sub>2</sub> = 5 cm<sup>3</sup>/secの混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。また、基板回転数は30 rpmとした。

上記膜厚が850Åとなったときに成膜を終了し、位相シフト膜を得た。

なお、基板側の膜組成と表層の膜組成のMo濃度及びZr濃度のおおよその目安として、ターゲット中のMo濃度 [Mo] 及びZr濃度 [Zr] で比較することとした。本実験条件においては、[Zr] / [Mo] = 0.238となる。

実施例1と同様に薬品耐性を評価した結果、薬液浸漬前後の透過率の変化率は0.008であり、またエッチ断面の段差については明確な段差は観察されず、エッチ断面の角度θは92degであり、良好であった。

### 【0039】

#### [比較例1]

図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。本比較例では、モリブデンシリサイド化合物膜用ターゲットとしてMoSi<sub>4</sub>のみを使用した。

石英基板上に、MoSi<sub>4</sub>ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30 rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み500Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、Ar = 20 cm<sup>3</sup>/sec、N<sub>2</sub> = 100 cm<sup>3</sup>/sec、O<sub>2</sub> = 5 cm<sup>3</sup>/secの混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

実施例1と同様に薬品耐性を評価した結果、薬液浸漬前後の透過率の変化率は

0.110であり、十分な薬品耐性ではなかった。またエッチ断面の段差については、本比較例では、モリブデンシリサイド単層膜であるので、特に問題となる段差は認められなかったが、上記エッチ断面の角度 $\theta$ は76degであり、実用上、十分とはいえないものであった。

### 【0040】

#### [比較例2]

位相シフト多層膜の成膜には、図8に示すような2つのターゲットを設けた直流スパッタリング装置を用いた。モリブデンシリサイド化合物膜用ターゲットとしてMoSi<sub>4</sub>を使用し、ジルコニウムシリサイド化合物膜用ターゲットとしてZrSi<sub>4</sub>ターゲットを使用した。

石英基板上に、まずMoSi<sub>4</sub>ターゲットに1000Wの放電電力を印加して、基板を30rpmで回転させながらスパッタ成膜を行い、厚み500Åの第1層目膜を設けた。このときのスパッタガスとして、Ar=20cm<sup>3</sup>/sec、N<sub>2</sub>=100cm<sup>3</sup>/sec、O<sub>2</sub>=5cm<sup>3</sup>/secの混合ガスを導入した。また、スパッタ時のガス圧力は0.2Paになるように設定した。

次に、ZrSi<sub>4</sub>ターゲットに500Wの放電電力を印加して、厚み200Åの第2層目膜を成膜した。このとき、他の成膜条件は、第1層目と同一とした。

なお、第1層目膜と第2層目膜のMo濃度及びZr濃度のおおよその目安として、ターゲット中のMo濃度[Mo]及びZr濃度[Zr]で比較することとした。本実験条件においては、[Zr]/[Mo]=1.000となる。

実施例1と同様に薬品耐性を評価した結果、薬液浸漬前後の透過率の変化率は0.014であり、またエッチ断面の段差については、4nm程度の段差が観察された。各層にエッチ断面の傾斜が認められ、エッチ断面の角度 $\theta$ は傾斜の目立つ部分において78degであり、実用上十分ではなかった。

以上の結果を表1にまとめた。

### 【0041】

【表 1】

No	第1層目	第2層目	膜構造	[Zr]／[Mo] (ターゲット組成比)	断面角度 (deg)	薬品耐性
	ターゲット	ターゲット		(ターゲット組成比)		
実施例1	MoSi <sub>4</sub>	ZrSi <sub>6</sub>	傾斜	0.714	86	0.014
実施例2	MoSi <sub>4</sub>	ZrSi <sub>4</sub>	傾斜	1.000	88	0.009
実施例3	MoSi <sub>4</sub>	ZrSi <sub>20</sub>	傾斜	0.238	92	0.008
比較例1	MoSi <sub>4</sub>		1層	—	76	0.110
比較例2	MoSi <sub>4</sub>	ZrSi <sub>4</sub>	2層	1.000	78	0.014

## 【0042】

これらの結果から明らかなように、透明基板上に2層以上で構成された位相シフト膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、上記位相シフト膜として、表層がジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成、基板側がモリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成とし、その組成がなだらかに傾斜してなる膜を少なくとも1層以上形成することで、光学特性を満足しつつ、マスクパターン形成時のエッチ断面形状に優れ、かつ薬品耐性に優れた位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクを得ることが可能となることが確認できた。

## 【0043】

## 【発明の効果】

本発明によれば、上記の構成をとることでマスクパターン形成時のエッチ断面形状を改善した位相シフトマスクを製造可能とする。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の一実施例に係る位相シフトマスクブランクの断面図である。

## 【図 2】

同位相シフトマスクの断面図である。

## 【図 3】

本発明の一実施例に係るクロム系遮光膜を設けた位相シフトマスクブランクの断面図である。

## 【図 4】

本発明の一実施例に係るクロム系遮光膜及びクロム系反射防止膜を設けた位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図5】

同別の位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図6】

位相シフトマスクの製造法を示した説明図であり、(A)はレジスト膜を形成した状態、(B)はレジスト膜をパターンニングした状態、(C)はエッチングを行った状態、(D)はレジスト膜を除去した状態の概略断面図である。

【図7】

位相シフトマスクの他の実施例を示す断面図である。

【図8】

実施例で用いた直流スパッタリング装置の概略図である。

【図9】

(A)、(B)はハーフトーン型位相シフトマスクの原理を説明する図であり、(B)は(A)のX部の部分拡大図である。

【図10】

エッチパターン断面の段差の概念図である。

【図11】

エッチパターン断面の形状の概念図である。

【符号の説明】

- 1, 11, 21 基板
- 2, 12 位相シフト膜（位相シフト多層膜）
- 2 b 位相シフト多層膜の表層膜
- 2 c 位相シフト多層膜の下層膜
- 3 クロム系遮光膜
- 4, 4' クロム系反射防止膜
- 1 a 基板露出部
- 2 a 第2光透過部（位相シフター部）
- 1 3 レジスト膜

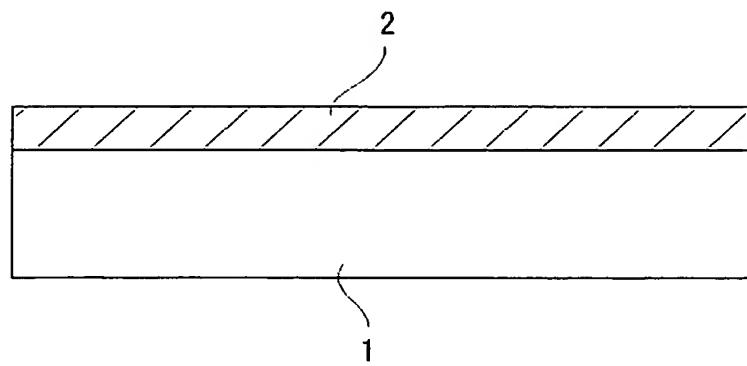
22a, 22b ターゲット

14 エッチ断面の段差

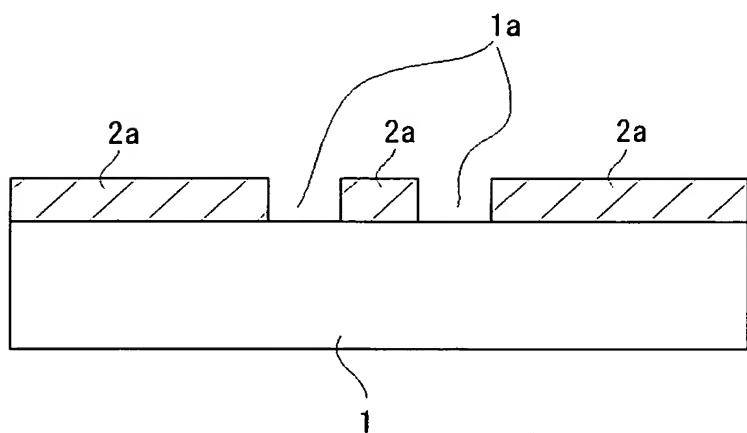
$\theta$  エッチ断面の角度

【書類名】 図面

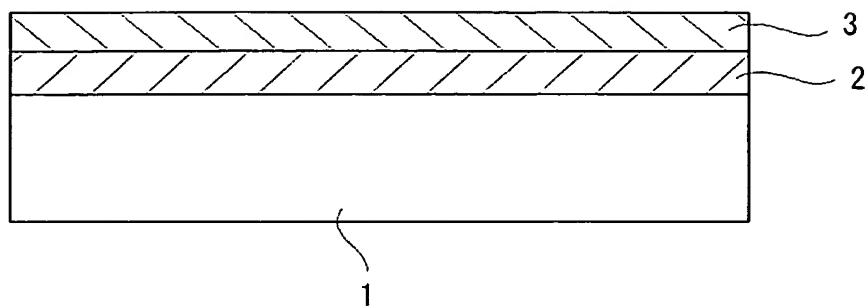
【図 1】



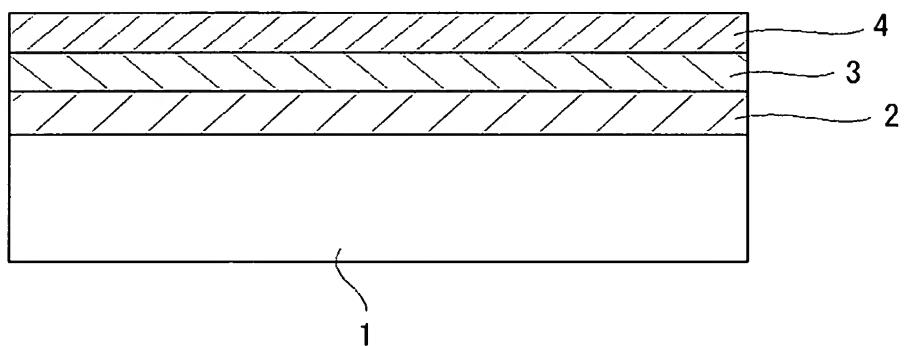
【図 2】



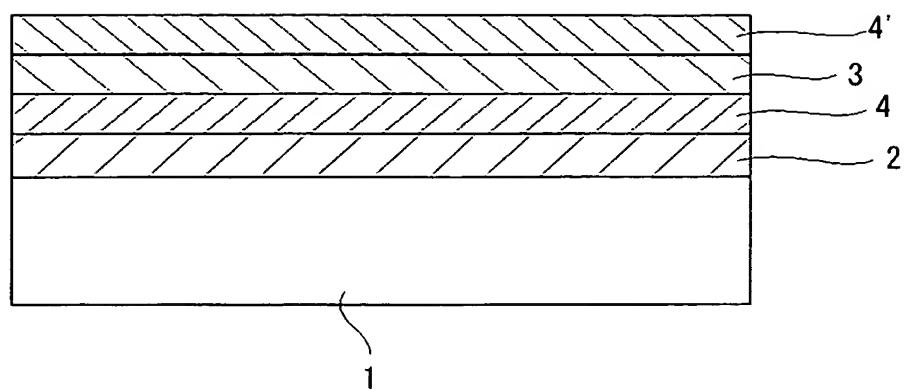
【図 3】



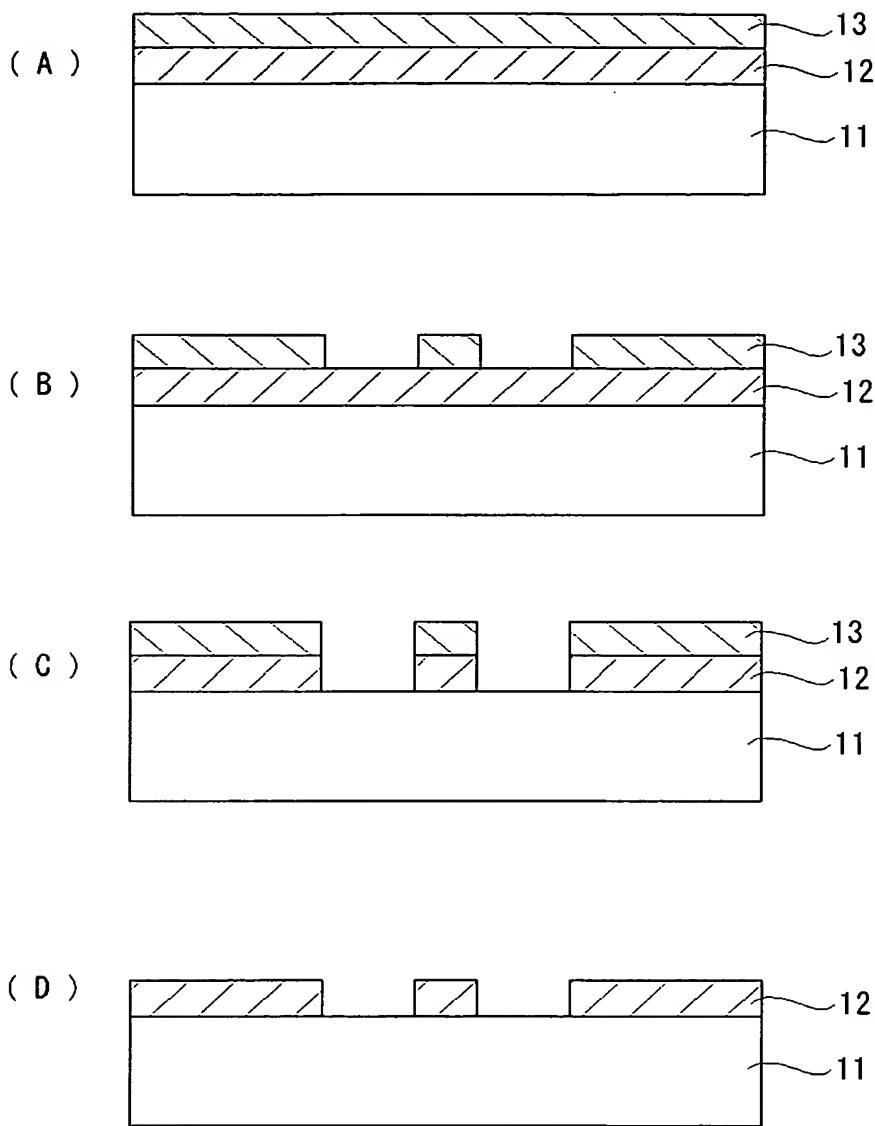
【図 4】



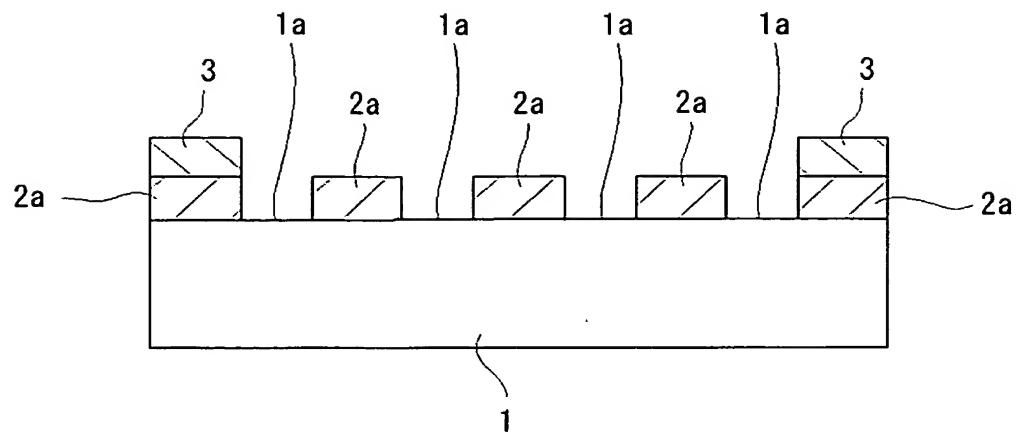
【図5】



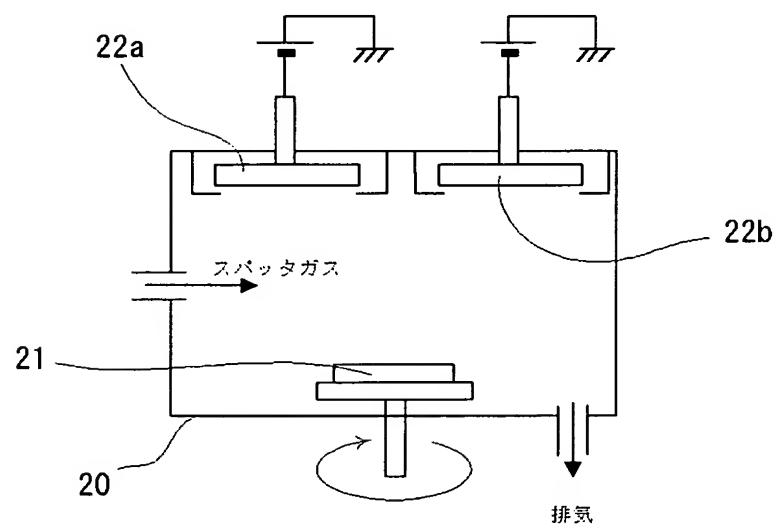
【図 6】



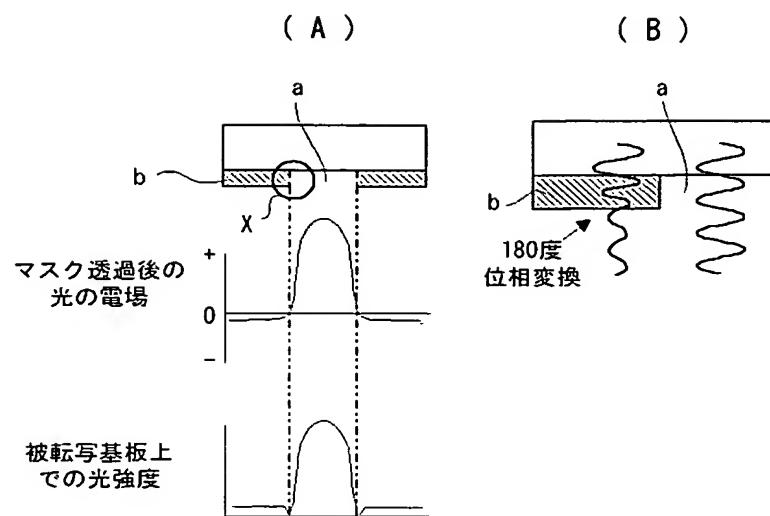
【図 7】



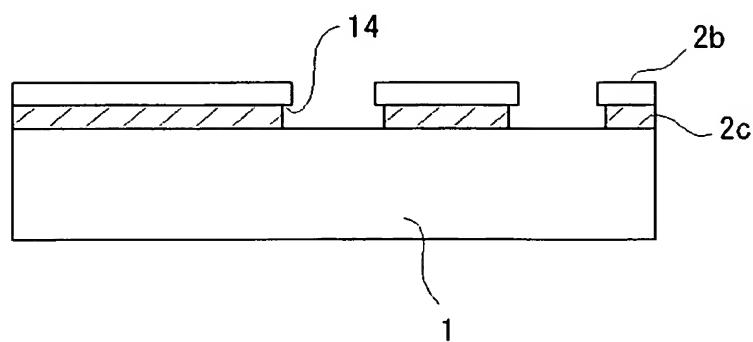
【図 8】



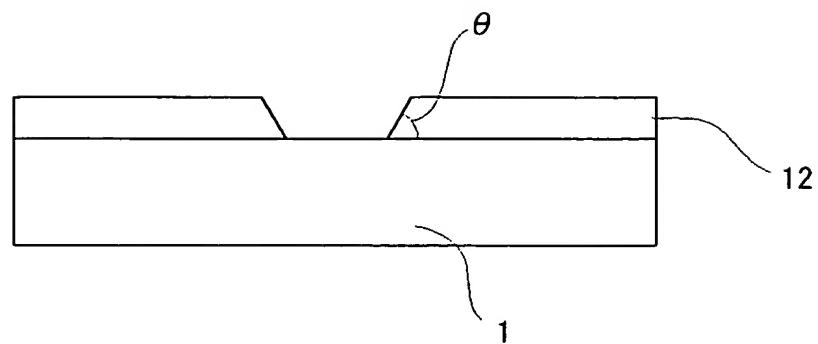
【図 9】



【図 10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 透明基板上に2層以上で構成された位相シフト膜を設けてなる位相シフトマスクブランクにおいて、上記位相シフト膜は、表層がジルコニウムシリサイド化合物を主成分とした組成であり、基板側がモリブデンシリサイド化合物を主成分とした組成であり、少なくとも一の層とこれと組成の異なる隣接した他の層との間に、上記一の層組成から他の層組成に組成がなだらかに傾斜した層を有することを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【効果】 本発明によれば、上記の構成をとることでマスクパターン形成時のエッチ断面形状を改善した位相シフトマスクを製造可能とする。

【選択図】 なし

特願2003-093712

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所変更  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社